

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-225170

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 15/08

B65D 81/38

C23C 16/26

F16L 59/06

F25D 23/06

(21)Application number : 2001-021144

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

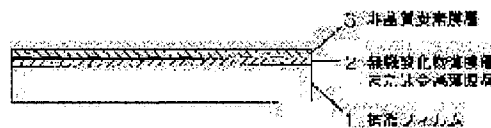
(22)Date of filing : 30.01.2001

(72)Inventor : SUZUKI MASAOKI
KUROKAWA HIDEO(54) GAS BARRIER FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND VACUUM HEAT
INSULATING BODY USING GAS BARRIER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas barrier film having sufficiently high gas barrier properties for the long-term preservation of food or the vacuum keeping of a vacuum heat insulating panel.

SOLUTION: An inorganic oxide membrane layer or a metal membrane layer is formed on at least one surface of a resin film and an amorphous carbon film layer is further formed on the inorganic oxide or metal membrane layer to constitute the gas barrier film. By this constitution wherein the gas barrier layer is made double, gas barrier properties not sufficient in a single gas barrier layer can be enhanced. Further, the vacuum heat insulating body capable of holding long-term heat insulating capacity can be obtained by using this gas barrier film.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-225170

(P2002-225170A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 3 E 0 6 7
15/08		15/08	F 3 H 0 3 6
B 6 5 D 81/38		B 6 5 D 81/38	F 3 L 1 0 2
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 F 1 0 0
F 1 6 L 59/06		F 1 6 L 59/06	4 K 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-21144(P2001-21144)

(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鈴木 正明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 黒川 英雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

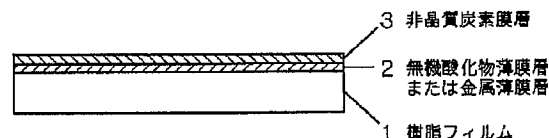
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気体遮蔽性フィルム、その製造方法およびそれを用いた真空断熱体

(57) 【要約】

【課題】 食品の長期保存や真空断熱パネルの真空保持などの用途に十分な高い気体遮蔽性を有するフィルムを提供する。

【解決手段】 樹脂フィルムの少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成し、さらにその無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の上に非晶質炭素膜層を形成して気体遮蔽性フィルムを構成する。気体遮蔽層を二重にしたこの構成によって、単独の気体遮蔽層で十分ではなかった気体遮蔽性を向上させることができる。さらに、この気体遮蔽性フィルムを用いることによって、長期の断熱性能を保持することができる真空断熱体を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂フィルムの少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなり、さらに前記無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層の上に非晶質炭素膜層が形成されてなることを特徴とする気体遮蔽性フィルム。

【請求項 2】 前記無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層の膜厚が 10 nm 以上、500 nm 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の気体遮蔽性フィルム。

【請求項 3】 前記非晶質炭素膜層の膜厚が 1 nm 以上、1 μ m 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の気体遮蔽性フィルム。

【請求項 4】 前記無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層の膜厚に対して、前記非晶質炭素膜層の膜厚が 10 分の 1 から 2 倍の範囲であることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれかに記載の気体遮蔽性フィルム。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 いずれかに記載の気体遮蔽性フィルムを複数枚接着して複合化したことを特徴とする気体遮蔽性フィルム。

【請求項 6】 少なくとも一方の面にヒートシール層を設けたことを特徴とする請求項 1 から 5 いずれかに記載の気体遮蔽性フィルム。

【請求項 7】 少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなる樹脂フィルムを一方に走行させながら非晶質炭素膜を真空中で気相成膜させてなることを特徴とする気体遮蔽性フィルムの製造方法。

【請求項 8】 少なくとも一方の面に導電性無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなる樹脂フィルムを一方に走行させながら非晶質炭素膜を化学気相成長させる気体遮蔽性フィルムの製造方法であって、原料ガスの導入管に高周波印加してプラズマ形成し、前記導電性無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層に負電圧印加することによって前記非晶質炭素膜を形成させてなることを特徴とする気体遮蔽性フィルムの製造方法。

【請求項 9】 少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなる樹脂フィルムを一方に走行させながら非晶質炭素膜を化学気相成長させる気体遮蔽性フィルムの製造方法であって、前記樹脂フィルムを走行させるロールのうち前記非晶質炭素膜を形成させる主ロールと、前記主ロールと対向した電極との間に高周波印加することによってプラズマ形成させることによって前記非晶質炭素膜を形成させてなることを特徴とする気体遮蔽性フィルムの製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 から 6 いずれかに記載の気体遮蔽性フィルムを真空封止用容器として用い、前記真空封止用容器中に平均密度 1 kg/m³ 以上、600 kg/m³ 以下である低密度芯材を真空封止してなることを特徴とする真空断熱体。

【請求項 11】 低密度芯材が平均空隙距離 1 nm 以上、100 μ m 以下の範囲である発泡体、繊維体、多孔体、または粉粒体の少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項 10 記載の真空断熱体。

【請求項 12】 請求項 10 あるいは 11 記載の真空断熱体を断熱壁の壁材内部に備えてなることを特徴とする断熱箱体。

【請求項 13】 請求項 12 記載の断熱箱体を用いて構成されることを特徴とする冷凍冷蔵庫。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品包装、医薬品包装、電池など電子デバイスの耐湿保護、真空断熱体の外被材などに用いられる気体遮蔽性に優れた気体遮蔽性フィルムおよびその製造方法に関するものである。さらに、気体遮蔽性フィルムを用いた真空断熱体やそれを利用した断熱箱体などに関するものである。

【0002】

【従来の技術】食品包装用や真空断熱パネルなどの気体遮蔽性フィルムのうち、特に高性能なものとしてアルミニウム箔（アルミ箔）等の金属箔をラミネートしたフィルムが広く用いられている。気体遮蔽性としては金属箔の厚みにもよるが、酸素透過度 0.1 ml/m²・24 hr、水蒸気透過度 0.1 g/m²・24 hr 程度以下の優れた性能を有している。

【0003】しかし、気体遮蔽性フィルムについては用途によって気体遮蔽性以外に求められる性能が異なり、それら性能に関しては必ずしも十分なものであるとは言えず、代替できる気体遮蔽性フィルムが求められている。例えば、食品包装用途では、内容物の視認性や美観性などのために透明性が要求される場合がある。また、真空断熱パネルの用途では、アルミ箔の厚みが数 μ m 以上あるために真空断熱パネルの縁部を熱が回り込むヒートリークを生じやすく、断熱体としての性能が低下しやすいものである。

【0004】さらに、これらのアルミ箔ラミネートした気体遮蔽性フィルムを廃棄するときには、フィルム中のアルミ量が多いために複合素材としてリサイクルが難しく、焼却処理する際には大量の残渣が生成するという問題がある。

【0005】金属箔ラミネートフィルムに代わる気体遮蔽性フィルムとしては、酸化ケイ素（SiO₂）や酸化アルミニウム（Al₂O₃）などの無機酸化物を蒸着した透明な気体遮蔽性フィルムや、アルミニウムなどの金属を蒸着した半透明な気体遮蔽性フィルムが用いられている。これらの気体遮蔽性フィルムは透明性という観点では優れているが、気体遮蔽性に関しては、金属箔ラミネート気体遮蔽性フィルムに比較して十分ではない。この理由として、無機酸化物や金属材料を蒸着で付けた薄膜は決して均一ではなく、粒子が不規則に並んだ表面構造

であったり、蒸着密度のばらつきなどがあって、気体遮蔽性が十分に得られていないことである。また、この蒸着フィルムでは、水蒸気や酸素などに対して高い気体遮蔽性を得るために無機酸化物や金属材料の膜厚を厚くすると、透明性が低下するとともに、可撓性が低下し、亀裂や剥離が生じやすくなってしまふ。

【0006】さらにこのような無機酸化物や金属材料が蒸着された気体遮蔽性フィルムでは、無機酸化物や金属材料などの蒸着による成膜時に基材フィルムに加わる延伸による張力や、製袋して内容物を充填する加工時の応力によって気体遮蔽層の膜質が劣化するために十分な性能が得られていない。

【0007】これらを防ぐのに気体遮蔽層の上に保護フィルムをラミネートする方法も取られているが決して十分ではなく、酸素透過度 $1\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、水蒸気透過度 $1\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 程度に過ぎず、食品の長期保存や真空断熱パネルの真空保持が必要な場合には、気体遮蔽性が未だ十分でない。

【0008】そのため、さらに気体遮蔽性を向上させる方法として、特開平 7-80986 号公報や特開平 7-285191 号公報では、基材フィルム上に酸化ケイ素などの無機質の気体遮蔽性薄膜層を形成し、さらに塩化ビニリデン系共重合体又はエチレンービニルアルコール共重合体の気体遮蔽性の高い樹脂をコーティングするフィルム構成が開示されている。この構成によって、被覆層が薄くても、透明性を有する優れた気体遮蔽性フィルムが得られ、さらに、可撓性に優れ、折曲や揉みなどの機械的外力が作用しても、気体遮蔽性の低下を抑制できる効果が得られることが開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、基材フィルム上に形成した気体遮蔽性の薄膜層の上に気体遮蔽性の高い樹脂をコーティングしたフィルム構成においても、コーティングの厚さが薄い場合には、ピンホールなどができやすく気体遮蔽性が十分でない場合がある。また、コーティングが厚い場合には、コーティングによる応力によって基材フィルムのゆがみや反りなどが発生し、この気体遮蔽性フィルムを袋形状にして利用する際に加工が行いにくくなったりするという課題がある。

【0010】さらに、コーティングする樹脂については、塩化ビニリデン系共重合樹脂では廃棄の焼却処理時に関して焼却時に塩酸やダイオキシン発生のおそれがあり、エチレンービニルアルコール共重合体では湿度の高い状態で気体透過が高くなるという課題がある上に、下地である気体遮蔽性薄膜に金属材料を使用した場合にはその腐食を生じやすいという課題がある。

【0011】上記の従来技術の問題点を鑑み、本発明の目的は、食品の長期保存や真空断熱パネルの真空保持などの用途に十分な高い気体遮蔽性を有するフィルムを提供するものである。また、可撓性に優れ、かつ折曲や揉

みなどの機械的外力が作用しても亀裂や剥離が生じにくく、気体遮蔽性の低下を抑制できるなどの信頼性の高い気体遮蔽性フィルムを提供するものである。さらに、使用したのちの焼却処理において多くの残渣や塩酸などの発生のない廃棄時の影響のない気体遮蔽性フィルムを提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】以上のような課題を解決するため、本発明は樹脂フィルムの少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなり、さらに前記無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層の上に非晶質炭素膜層が形成されてなることを特徴とする気体遮蔽性フィルムである。

【0013】また、本発明は前記無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層の膜厚が 10nm 以上、 500nm 以下の範囲であることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明は前記非晶質炭素膜層の膜厚が 1nm 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲であることを特徴とするものである。

【0015】また、本発明は前記無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層の膜厚に対して、前記非晶質炭素膜層の膜厚が 10 分の 1 から 2 倍の範囲であることを特徴とするものである。

【0016】また、本発明は少なくとも一方の面にヒートシール層を設けたことを特徴とするものである。

【0017】また、本発明は前記気体遮蔽性フィルムを複数枚接着して構成したことを特徴とするものである。

【0018】また、本発明は少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなる樹脂フィルムを一方に走行させながら非晶質炭素膜を真空中で気相成膜させてなることを特徴とする気体遮蔽性フィルムの製造方法である。

【0019】また、本発明は少なくとも一方の面に導電性無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなる樹脂フィルムを一方に走行させながら非晶質炭素膜を化学気相成長させる気体遮蔽性フィルムの製造方法であって、原料ガスの導入管に高周波印加してプラズマ形成し、前記導電性無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層に負電圧印加することによって前記非晶質炭素膜を形成させてなることを特徴とするものである。

【0020】また、本発明は少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなる樹脂フィルムを一方に走行させながら非晶質炭素膜を化学気相成長させる気体遮蔽性フィルムの製造方法であって、前記樹脂フィルムを走行させるロールのうち前記非晶質炭素膜を形成させる主ロールと、前記主ロールと対向した電極との間に高周波印加することによってプラズマ形成させることによって前記非晶質炭素膜を形成させてなることを特徴とするものである。

【0021】また、本発明は前記気体遮蔽性フィルムを

真空封止用容器として用い、前記真空封止用容器中に平均密度 1 kg/m^3 以上、 600 kg/m^3 以下である低密度芯材を真空封止してなることを特徴とする真空断熱体である。

【0022】また、本発明は低密度芯材が平均空隙距離 1 nm 以上、 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の範囲である発泡体、繊維体、多孔体、または粉粒体の少なくともいずれかを含むことを特徴とするものである。

【0023】また、本発明は前記真空断熱体を断熱壁の壁材内部に備えてなることを特徴とする断熱箱体である。

【0024】また、本発明は前記断熱箱体を用いて構成されることを特徴とする冷凍冷蔵庫である。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0026】本発明の気体遮蔽性フィルムは、樹脂フィルムの少なくとも一方の面に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されてなり、さらに前記無機酸化物薄膜層または前記金属薄膜層の上に非晶質炭素膜層が形成した構成である。このように、気体遮蔽層を二重にすることによって単独の気体遮蔽層で十分ではなかった気体遮蔽性を向上させることができる。

【0027】この効果は、無機酸化物や金属材料の薄膜が緻密な構造でなく、薄膜自体は粒子が不規則に並んだ表面構造であったり、蒸着密度のばらつきがあるなどのように薄膜の面内が均一ではないために、その表面をさらに緻密な非晶質炭素膜で覆うことによって十分な気体遮蔽性を得ることができるものである。

【0028】非晶質炭素膜を気体遮蔽層として用いることによる代表的な特長を以下にまとめる。

【0029】(1) 薄膜においても膜質が緻密でありピンホールが極めて少ないために、気体が透過しにくい。また非晶質であるので、結晶質のように結晶粒界を通じての気体透過がない。

【0030】(2) 空気成分である気体(窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素、水蒸気)に対する親和性が低いため遮蔽性が高い。

【0031】(3) 曲げとか折れとかの応力に対する耐クラック性が高く、気体遮蔽性が劣化しにくく、信頼性が高い。

【0032】(4) 炭素間の化学結合について sp^3 性結合が多い非晶質炭素膜の場合は、硬質であり、表面層が傷つきにくい。

【0033】(5) 酸やアルカリ、有機溶剤に対する耐薬品性が高い。

【0034】(6) 透明性があり、気体遮蔽性の包装において中味を確認できる。

【0035】(7) 非晶質炭素膜は電気的に絶縁性であり、熱も伝えにくい。そのため真空断熱体の容器材とし

て使用した際に、容器を熱伝達するヒートリークによる損失が低減される。

【0036】無機酸化物薄膜層または金属薄膜層は気体遮蔽性を有し、透明または半透明の気体遮蔽層であるが、材質によっては耐薬品性、耐湿性などが低い場合がある。これに、非晶質炭素膜層で被覆することによって、上述の非晶質炭素膜の特長から透明性を保持したまま気体遮蔽性を高め、かつ耐久性の高い優れた気体遮蔽性フィルムを得ることができる。

【0037】また、非晶質炭素膜は薄くても緻密で均一な膜質の薄膜であることから、樹脂コーティングの気体遮蔽層に対して非常に薄い厚さにおいても、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層を単独で用いた場合に対して向上させる効果がある。

【0038】また、可撓性が付与して、折曲や揉みなどの機械的外力による亀裂や剥離が発生しにくくする効果もある。

【0039】次に、本発明の具体的な実施の形態について図を用いて説明する。

【0040】(実施の形態1) 図1に本発明の実施の形態1における気体遮蔽性フィルムの断面図を示す。基材の樹脂フィルム1の上に真空蒸着法、スパッタリング法などの真空成膜法で薄膜化された無機酸化物薄膜層または金属薄膜層2が形成されてなる複合樹脂フィルムの上に、さらに非晶質炭素膜層3が成膜された構成の気体遮蔽性フィルムである。

【0041】図2は従来の気体遮蔽性フィルムの断面図であり、基材の樹脂フィルム1の上に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層2が薄膜化されてなる複合樹脂フィルムである。これに対して、図1の本発明の気体遮蔽性フィルムを用いると、従来の構成のフィルムよりも、非晶質炭素膜層3の効果によって気体遮蔽性を向上することができる。

【0042】また、図3は従来の他の気体遮蔽性フィルムの断面図であり、基材の樹脂フィルム1の上に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層2が薄膜化されてなる複合樹脂フィルムの上に、樹脂コーティング4を形成して気体遮蔽性を高めている。これに対して、図1の本発明の気体遮蔽性フィルムを用いると、従来の構成のフィルムよりも、非晶質炭素膜層3の効果によって用いる雰囲気環境によらずにより以上に気体遮蔽性を向上することができる。

【0043】なお、本実施の形態においては、基材の樹脂フィルム1の片面のみに気体遮蔽層を形成したが、両面に形成すればより優れた効果が得られる。

【0044】また、以下に述べる複合化した気体遮蔽性フィルムのように、本発明の実施の形態1の気体遮蔽性フィルムを複数枚接合して気体遮蔽性を高めることもできる。そして、他の一般的な気体遮蔽性フィルムと接合して気体遮蔽性を高めることもできるなど、様々な使用

形態が可能である。

【0045】さらに、本発明では気体遮蔽性を高めるために、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層 2 上に非晶質炭素膜層 3 を成膜した後に、その上に無機酸化物薄膜層または金属薄膜層 2 を成膜し、そして非晶質炭素膜層 3 を続いて成膜した、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層 2 と非晶質炭素膜層 3 とを交互に積層した構成をとるのも効果がある。当然のことながら、交互積層数を増やせば増やすほど効果が高くなる。

【0046】（実施の形態 2）図 4 に本発明の実施の形態 2 における気体遮蔽性フィルムの断面図を示す。本発明の実施の形態 1 の構成に接着層 10 を介してヒートシール層 5 を形成してなる。

【0047】この構成によって、本発明の気体遮蔽性フィルムを用いた袋形状の包装容器を形成することができたり、他の素材との融着による複合材を形成することができるという効果が得られる。

【0048】本実施の形態においては、基材の樹脂フィルム 1 の気体遮蔽層の形成されていない面に複合化してなるが、これに限らず気体遮蔽層である非晶質炭素膜層 3 の面に形成しても効果が得られる。この際には基材の樹脂フィルム 1 の面が表面に出ることになり、基材自体を保護層として機能させることもできる。

【0049】なお、本発明においてヒートシール層とは、ヒートシーラーによる熱接合に限らず、インパルスシール、高周波接合、超音波接合などの方法により熱接合可能な層を意味する。本発明の気体遮蔽性フィルムは、上記の接合方法によってヒートシール層を融着させて容器形状に加工するなどの加工方法を取ることができる。

【0050】さらに、この構成にさらに保護層としてフィルムを接着したり、樹脂をコーティングすることや、紫外線防止、帯電防止、表面滑性付与などの表面処理を施すことなどによって複合化して使いやすくすることもできる。

【0051】（実施の形態 3）図 5 に本発明の実施の形態 3 における気体遮蔽性フィルムの断面図を示す。本発明の実施の形態 1 の構成の気体遮蔽性フィルム 11 を 2 枚用いて接着層 10 を介して接合してなる構成に、さらに接着層 10 を介してヒートシール層 5 を形成した複合化した気体遮蔽性フィルムである。

【0052】この構成によって、気体遮蔽性を高めた上に、本発明の気体遮蔽性フィルムを用いた袋形状の包装容器の形成ができたり、他の素材との融着による複合材を形成することができるという効果が得られる。

【0053】本実施の形態においては、本発明の実施の形態 1 の構成の気体遮蔽性フィルム 11 を 2 枚用いて複合化しているが、さらに枚数を増やすと気体遮蔽性が高まり好ましい。また、図 5 においては、非晶質炭素膜層の面を向かい合わせて接着してなるが、複合化の向きに

関してはこの構成に限られるものではない。

【0054】（実施の形態 4）図 6 に本発明の実施の形態 4 における真空断熱体の断面図を示す。本発明の実施の形態 3 や実施の形態 4 などの気体遮蔽性フィルムを製袋したフィルム 21 に低密度芯材 22 を封入してから真空封止して真空断熱パネルを作製する。

【0055】この構成によって、極めて低い熱伝導率を達成して高い断熱性能の断熱材を提供できる。すなわち、断熱体の熱伝導の成分は、主に固体熱伝導と気体熱伝導と輻射熱伝導で構成される。真空断熱体は真空にすることによってこれら熱伝導成分のうち気体熱伝導を極めて小さくすることで熱伝導率を低くすることができる。この際、固体熱伝導成分を小さくするために低密度芯材にて構成することが効果的である。

【0056】本発明の気体遮蔽性フィルムを用いることによって、高い気体遮蔽性を有するので真空断熱パネル内への気体の進入を防ぐ効果が高まり、長期にわたって優れた断熱性能を確保することができるという効果が得られる。

【0057】また、金属箔を気体遮蔽層として用いていないため、製袋されたフィルムのヒートシール部を回り込んで伝熱するヒートリーク成分が低減するために、真空断熱パネル面全体にわたって低い熱伝導率を得ることができる。

【0058】本発明の実施の形態の真空断熱パネルにおいては、さらに長期にわたる断熱性能を確保するために製袋された気体遮蔽性フィルム 21 で低密度芯材 22 を真空封止する際に、気体成分の吸着剤を封入しておくことができ、この構成によって信頼性を向上させることができる。

【0059】（実施の形態 5）図 7 に本発明の実施の形態 5 における断熱箱体の壁材の断面図を示す。本発明の実施の形態 4 で示した真空断熱体 23 を断熱箱体の断熱壁の内部に挿入してなる構成であり、本実施の形態では壁材の一側面 24 の内面に真空断熱体 23 を張り付けて構成し、さらに壁材の他の一側面 25 との間に断熱性を有する発泡樹脂 26 を充填して構成している。

【0060】この構成によって真空断熱体 23 の高い断熱性能を活かし、断熱箱体としての機械強度等を確保することができるなど実用上優れた効果が得られる。また、断熱箱体の壁材の内部に真空断熱体 23 を挿入することによって真空断熱体 23 が機械的な損傷を受けることを防ぐことができるため、長期の信頼性を確保できるという好ましい効果も得られる。

【0061】本発明の実施の形態の断熱箱体に冷凍サイクル装置を組み合わせることによって、冷凍冷蔵庫等の機器を構成した際には、機器の省エネルギーについて優れた効果が得られる。冷凍冷蔵庫等の機器では、その消費エネルギーの要因として断熱箱体からの熱の逃散成分が大きな割合を占める。また、断熱箱体が冷凍冷蔵庫等

の機器の構造的な強度を保持している。したがって、本実施の形態の断熱箱体を用いることで、製品としての構造強度を保持したまま、高い断熱性能による省エネルギーを達成することができる。

【0062】本発明の実施の形態の断熱箱体を冷凍冷蔵庫等の機器に利用する場合には、一般的には断熱箱体の壁材の外箱としては鋼板、ステンレス板などの金属板が用いられ、内箱としてはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂、ポリスチレン樹脂、ハイインパクトスチレン樹脂などの樹脂シートが用いられる。また、発泡樹脂としてはポリウレタンフォーム、ポリスチレンフォームなどが充填されて用いられる。

【0063】なお、本発明の実施の形態では、断熱箱体の断熱壁内部に発泡樹脂を充填しているが、他には繊維材、粉体、無機多孔体などの断熱性能を有する低密度材を用いることにより同様の効果が得られる。

【0064】(実施の形態6) 図8に本発明の実施の形態6における気体遮蔽性フィルムの製造方法に関する装置概略図を示す。真空容器40内にて、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成された樹脂フィルムを押し出し、主ロール33の非晶質炭素膜の成膜部35にて非晶質炭素膜を作製した気体遮蔽性フィルム34を巻取りロール32にて回収する。このように、フィルムを一方に走行させながら非晶質炭素膜を真空中で気相成膜させることで工業的に生産性高く製造することができる。

【0065】非晶質炭素膜の成膜部35において、本実施の形態では、メタンなどの原料ガスの導入管39に励磁コイル36にて高周波印加してプラズマ形成して、基材の樹脂フィルムに非晶質炭素膜を化学気相成長させる。

【0066】このとき、樹脂フィルム上に導電性無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成されている場合には、導電性無機酸化物薄膜層または金属薄膜層に直流バイアス電圧印加、好ましくは負電圧印加することによってプラズマ中のラジカル種やイオン種を引きつけて成膜を加速するとともに非晶質炭素膜の膜質を向上させることができる。

【0067】すなわち、緻密性、硬質さ、可撓性などが高まるとともに、気体遮蔽性が向上する効果が得られる。

【0068】また、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成された樹脂フィルムは無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の形成時に一方に走行されたため軸延伸されている。このときの応力によって樹脂フィルム状に形成されている無機酸化物薄膜層または金属薄膜層に亀裂や剥離等のクラック欠陥が発生して気体遮蔽性が低下していることがあり得る。したがって、その上に可撓性があり、耐クラック性のある非晶質炭素膜を形成することによって欠陥部を修復するとともに気体遮蔽性を向上さ

せることができるという効果がある。

【0069】なお、本実施の形態では、真空容器内で非晶質炭素膜のみを形成しているが、1つの真空容器内で無機酸化物薄膜層または金属薄膜層と非晶質炭素膜を連続的に行って良い。また、直流バイアス電圧としては、-500Vから100Vの範囲で印加することができ、負バイアスが好ましい。フィルムの走行速度としては、1m/分から500m/分の範囲で行うことができ、軸延伸が強くなりすぎず、かつ生産性を考慮すると10m/分から200m/分が好ましい。

【0070】(実施の形態7) 図9に本発明の実施の形態7における気体遮蔽性フィルムの製造方法に関する装置概略図を示す。実施の形態6と同じフィルムの走行機構を持った装置において、基材の樹脂フィルムを走行させる主ロール33と、それに対向させた電極42との間に高周波印加し、導入されたメタンなどの原料ガスからプラズマ形成して、非晶質炭素膜の成膜部35にてフィルム上に非晶質炭素膜を化学気相成長させる。

【0071】このとき、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層が形成された樹脂フィルムが成膜部35のプラズマ中を通過し、その上に非晶質炭素膜が形成される。高いエネルギーを持つプラズマ中での気相成長によって、緻密性、硬質さ、可撓性、気体遮蔽性などの非晶質炭素膜の膜質を向上させる効果が得られる。

【0072】次に、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0073】本発明で気体遮蔽層として用いる非晶質炭素膜は、化学結合としてダイヤモンド状のsp³混成軌道とグラファイト状のsp²混成軌道とを含むが結晶性ではない炭素膜である。この炭素膜は、非晶質で高分子的な性質も有するために、緻密性、可撓性等を有しており、耐クラック性が高い薄膜である。特に、非晶質炭素膜の膜質としてダイヤモンド状のsp³混成軌道成分が多い非晶質硬質炭素膜(ダイヤモンドライカーボン膜)の場合に緻密性の高さから気体遮蔽性に優れており、好ましい。

【0074】非晶質炭素膜の気体遮蔽性はその膜質に影響する。非晶質炭素膜は、膜中に含有する水素原子濃度が高くなると高分子的な性質が強くなり、逆に水素原子濃度が低くなるとダイヤモンド的な性質が強くなり薄膜の硬度が高くなるという特徴を有する。

【0075】特に、気体遮蔽性については、炭素同士の結合が多いほど高くなると考えられるために水素原子濃度が低い非晶質炭素膜である方が比較して優れた特性である。水素原子濃度が低くなりすぎると膜が堅くなり過ぎて可撓性や耐クラック性が低下してしまうため、適した水素原子濃度としては5原子%以上、50原子%以下の範囲が好ましい。しかし、ピンホールが無く緻密であり、曲げなどの応力に対して亀裂などの欠陥が生じなければ、これらの範囲に限られない。

【0076】本発明で用いる非晶質炭素膜の製造方法としては、真空中で気相成膜させる方法が用いられる。カーボンやグラファイトをソースやターゲットとした真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理蒸着法や、メタンなどの原料ガスを用いた熱分解重合、プラズマ重合などによる化学気相成長法を用いることができる。

【0077】特に、基材として樹脂フィルムを用いる場合には、樹脂フィルムの耐熱性が低いために低温で成膜する必要があり、かつ大面積に均一に高速で薄膜形成する必要があるのでプラズマを利用し気相成長が好ましい。また、樹脂フィルムが絶縁性であるためにプラズマを発生させるために高周波を利用する成膜法が好ましい。したがって、本発明の実施の形態6および7に記載したようにプラズマ中のイオン化成分のエネルギーを成膜に利用する高周波プラズマ法による化学気相成長が特に好ましい。

【0078】非晶質炭素膜の成膜に利用する原料ガスとしては、炭素と水素を含有する化合物が用いられる。例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどのアルカン類；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどのアルケン類；ペンタジエン、ブタジエンなどのアルカジエン類；アセチレン、メチルアセチレンなどのアルキン類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロプロパン、シクロヘキサンなどのシクロアルケン類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；アセトアルデヒドなどのアルデヒド類が挙げられる。これらのガスを単独、または2種以上併用して用いても良い。

【0079】また、原料ガスの濃度調整と搬送するためのキャリアガスとしては、原料ガスと反応しないで非晶質炭素膜中に取り込まれないものが好ましく、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノンなどの希ガスが用いられる。

【0080】また、これらに原料ガスと反応して膜質を制御するガス成分を加えることができ、水素、酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気などを用いることができる。原料ガス、希ガスおよびこれらのガスを組み合わせることで膜質を制御する。例えば、上記原料ガスと窒素から成膜した非晶質炭素膜は窒素化された成分を含み、膜の緻密さを向上して気体遮蔽性を高めることができる。また、酸素を含む場合には、非晶質炭素膜の透明性が向上するなどの効果がある。

【0081】次に、本発明の気体遮蔽性フィルムの基材としての樹脂フィルムは、例えば、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレ

ート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン6/66、ナイロン66/610などのポリアミド；芳香族ポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体などの塩化ビニリデン系樹脂；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのスチレン系ポリマー；ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系ポリマー；ポリアミドイミド；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリアリレート；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンオキシド；ポリパラキシレン；ポリアクリロニトリル；ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン、フッ化エチレン-プロピレン共重合体などのフッ素樹脂；セロハンなどのセルロース系ポリマー；塩酸ゴム；前記種々のポリマーの構成成分を含む共重合体などを用いることができる。

【0082】これらのポリマーは、単独または二種以上を混合して用いることができる。また、基材は、単層フィルムであってもよく、二種以上のポリマー層が積層された積層フィルムであってもよい。基材フィルム層の厚みは特に制限されず、包装適性、機械的強度、可撓性などを考慮して適宜選択される。厚みは、通常、3~200μm、好ましくは5~100μm程度である。

【0083】本発明の無機酸化物薄膜層を構成する無機酸化物としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、ルテニウム、亜鉛、アルミニウム、インジウム、タリウム、ケイ素、錫などの単体の酸化物、または複合酸化物が用いられる。

【0084】特に、透明性と気体遮蔽性に優れた酸化ケイ素や酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどが好ましく用いられる。これらは真空蒸着やスパッタリング、化学気相成長法などで成膜される。

【0085】また、導電性があり、透明性と気体遮蔽性に優れた酸化錫、酸化インジウムとその複合酸化物などが好ましく用いられる。また、酸化チタンや酸化ジルコニウムなどは輻射低減効果があるために、真空断熱体の気体遮蔽性容器に本発明の気体遮蔽性フィルムを用いる場合に輻射伝熱による熱伝導率の低減効果があるために好ましい。

【0086】本発明の金属薄膜層を構成する金属材料としてはアルミニウム、金、銀、銅、コバルト、コバルトニッケル合金などの一般的な金属蒸着材料が用いられる。気体遮蔽性フィルムの用途としては、一般的には蒸着によるアルミニウム薄膜が好ましく用いられている。

【0087】本発明の気体遮蔽性フィルムに用いる無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚としては、透明性と気体遮蔽性を有するには10nm以上、500nm以下の範囲であるのが好ましい。

【0088】無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚が10nmより薄い場合には、透明性は十分に確保できるが、気体遮蔽性が低下することになる。そのため、上部に形成する非晶質炭素膜層の厚みを厚くする必要がある。すなわち、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚が10nm未満であり気体遮蔽性が多少劣っても、非晶質炭素膜層が10nm以上の厚みであれば気体遮蔽性

フィルムとしては良好な性能を持たせることができるため、1nm以上の膜厚範囲までは適用することができる。

【0089】また、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚が500nmより厚い場合には、気体遮蔽性は十分であっても、透明性が低下したり、成膜時間がかかるなどの生産効率の面からも最適とはいえない。特に、金属蒸着薄膜では厚みが500nm程度までは半透明性があるが、それ以上になると遮光性が高くなりすぎる。しかし、透明性よりも気体遮蔽性を優先する場合には、成膜速度など条件の検討によって生産効率を上げることができれば、1μm以下の膜厚範囲までは適用することができる。

【0090】また、これらの薄膜層の上に形成する非晶質炭素膜層の膜厚としては、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の欠陥部を覆って気体遮蔽性を向上させるのに十分な1nm以上、1μm以下の範囲であるのが好ましい。非晶質炭素膜層の膜厚は検討の結果、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の上に形成する場合には、1nm以上になると膜面内の均一性が高くなり、欠陥のない緻密な薄膜形成が可能であった。非晶質炭素膜層の成膜時間を考慮すると、1μm以下の厚さであれば生産効率を考慮して好ましく適用することができる。

【0091】上述の説明において、気体遮蔽層の厚みの範囲としては、厚い方では主に生産効率の観点で決定しており、薄い方では気体遮蔽性の向上で決定している。一例として、図10に実施の形態1の構成と従来例の構成について、無機酸化物薄膜の気体遮蔽層とその上に非晶質炭素膜層を形成した気体遮蔽層の効果を比較した。

【0092】無機酸化物薄膜層だけでは酸素透過度は厚み10nmでほぼ飽和している。これは、無機酸化物薄膜層の均質性が低く欠陥等が存在するためであり、厚みを増しても10nm以上では大きな改善が見られない。それに対して、本発明の構成として、無機酸化物薄膜層の上に非晶質炭素膜層を形成すると無機酸化物薄膜層が薄い場合でも大きな改善が見られる。

【0093】これは、非晶質炭素膜層の均質性と緻密性によって、非晶質炭素膜層の気体遮蔽性と共に、非晶質炭素膜層が下部の無機酸化物薄膜層の欠陥を補修する効

果が合わさっているためと考えられる。なお、本発明の構成では、無機酸化物薄膜層が10nmより厚くなると、気体透過率計の測定範囲以下の0.1ml/m²・24hr以下となっている。おそらく、さらに酸素透過度は低減して気体遮蔽性は向上しているものと考えられる。

【0094】さらに、非晶質炭素膜を化学気相成長させる場合には下地層に対する被覆性が高いため、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚に対して非晶質炭素膜層の膜厚が10分の1から2倍の範囲であるのが十分な効果が得られる。

【0095】特に、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚が100nm以下の時にこの非晶質炭素膜層の膜厚範囲が有効である。すなわち、非晶質炭素膜層は100nm以下の膜厚においても欠陥のない均質で緻密な膜を形成することができるために、薄い膜であっても下地の薄膜層のクラック、ピンホールなどの欠陥を覆って気体遮蔽性を向上させることができる性質を有する。

【0096】無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚が10nmの時に非晶質炭素膜層の膜厚が1nmであれば、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層だけの気体遮蔽性より向上したことと、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚が100nmの時に非晶質炭素膜層が200nmであれば無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の成膜効率と変わることない効率で成膜できたことより、上記の非晶質炭素膜層の好ましい膜厚範囲を得た。なお、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の膜厚が100nmより厚い場合には、上記の範囲で好ましい効果が得られるが、この範囲に限らず作業性と気体遮蔽性を考えて非晶質炭素膜層の厚さを決定することができた。

【0097】また、本発明の実施の形態1に述べた無機酸化物薄膜層または金属薄膜層と非晶質炭素膜層とを交互に積層する構成の場合には、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の折れ曲げなどに対する機械的な耐性を高めるために非晶質炭素膜層の可撓性を活かすことができる。構成の例を図11に示す。

【0098】すなわち、可撓性のある非晶質炭素膜層でサンドイッチ状に構成することによって層間の材料も含めて可撓性を付与することができる。このとき、非晶質炭素膜の間に配置される層は膜厚が厚すぎると改善効果が低い。そのため、無機酸化物薄膜層または金属薄膜層の厚みが10nm以上100nm以下の範囲であり、非晶質炭素膜層の厚みも10nm以上100nm以下の範囲であるときに、機械的強度を改善して可撓性を付与できると共に、生産効率の高い成膜条件で作製することができるという効果が得られる。

【0099】本発明の気体遮蔽性フィルムに用いるヒートシール層を構成する樹脂としては、熱接合性樹脂フィルムが使用できる。例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-塩化

10

20

30

40

50

ビニル共重合体、ポリエステル、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12などのポリアミドなどのシートを好ましく用いることができる。

【0100】本発明の気体遮蔽性フィルムに用いる接着層としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を主成分とするホットメルト系接着剤や、ポリウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系のドライラミネート接着剤などの一般的な接着剤を用いてフィルム同士を接合することができる。

【0101】次に、本発明の真空断熱体について説明する。

【0102】本発明の気体遮蔽性フィルムを用いて作製する真空断熱体は、製袋した気体遮蔽性フィルムを真空封止容器として用いて、その中に低密度芯材を真空封止したものである。

【0103】この低密度芯材としては、平均密度 $1\text{kg}/\text{m}^3$ 以上、 $600\text{kg}/\text{m}^3$ 以下の範囲であるものを好ましく用いることができる。この密度範囲は、真空断熱体の熱伝導率の成分のうち芯材の固体熱伝導成分を低くするために適した範囲である。すなわち、平均密度が $1\text{kg}/\text{m}^3$ 未満では固体熱伝導成分は非常に小さくなるが、真空封止した際に芯材の機械強度が低いためつぶれてしまつて真空断熱体を形成できなくなってしまう。平均密度が $600\text{kg}/\text{m}^3$ より大きい場合では、固体熱伝導成分が大きくなり真空排気して気体熱伝導成分を低減する効果がなくなってしまう。

【0104】さらに、低密度芯材が、平均空隙距離 1nm 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下の範囲である発泡体、繊維体、多孔体、または粉粒体の少なくとも何れかであるのが好ましい。真空断熱体は、真空排気によって内部の圧力が低減し、気体分子の平均自由行程が長くなることによって、その圧力において気体分子の障壁である低密度芯材が形成する空隙内で気体分子の衝突を生じさせないことで気体熱伝導成分を低減するものである。したがって、低密度芯材が形成する空隙距離が小さければ小さいほど、真空断熱体を減圧にする真空度を低く、すなわちあまり真空にしなくても低い熱伝導率を達成することができる。実質的には比較的真空排気が容易にできる 0.001Torr から 10Torr の真空度で高い熱伝導率を得るには平均空隙距離 1nm 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは油回転真空ポンプで容易に到達できる 0.01Torr では $100\mu\text{m}$ 以下の平均空隙距離の低密度芯材を選ぶのが効果がある。

【0105】例えば、発泡体としては気泡が連続につながった連通構造であるポリウレタンフォーム、ポリスチレンフォーム、ポリプロピレンフォームなどの樹脂フォームを用いることができる。これらの密度は $1\text{kg}/\text{m}^3$ から $100\text{kg}/\text{m}^3$ 程度の範囲、平均気泡径は $1\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ 程度の範囲が一般的である。繊維体としては平

均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以下のグラスファイバー、セラミックファイバー、ポリエステル繊維、フェノール樹脂繊維などの無機化合物、有機化合物の各種繊維を用いることができる。これらの密度は $1\text{kg}/\text{m}^3$ から $600\text{kg}/\text{m}^3$ 程度の範囲、平均繊維径は $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 程度の範囲が一般的である。多孔体としてはシリカゲル、ゼオライト、シラスバルーンなどの天然、人工の無機多孔体や、各種素材の樹脂に多孔形成した樹脂多孔体などを用いることができる。これらの多孔体は、一般には粉粒体の形状で用いるのが行い易い。また、粉粒体としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの無機粉末や、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂などの樹脂粉末や、炭素粉末などを用いることができる。これらで粉体形状の芯材を構成する場合には、粒径としては 1nm から数 mm までの粉粒体を利用して、粉体形状の芯材の密度は $50\text{kg}/\text{m}^3$ から $600\text{kg}/\text{m}^3$ 程度の範囲、平均空隙距離は $0.1\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ 程度の範囲が一般的である。これら芯材を単独または2種以上を併用して用いても良い。

【0106】なお、低密度芯材の取扱上、低密度芯材が成形体でなく、粉や粒状の場合には、これらを製袋した不織布などの内部の真空排気が可能なものの中に入れた後に気体遮蔽性フィルムからなる容器に真空封止するのが適している。

【0107】本発明における真空断熱体の真空封止容器内の真空度としては、上述の低密度芯材を用いることによって 0.001Torr から 10Torr の低い真空度においても十分な真空断熱性能を発揮することができる。

【0108】このことは前述のように低密度芯材による平均空隙距離が小さいために、低い真空度においても減圧時の気体の平均自由行程がこの平均空隙距離よりも長くなるために得られる効果である。

【0109】これによって真空断熱体の形成時に高真空度までの排気が不要であるという生産上の効果があるとともに、長期にわたる真空保持が容易になるという効果が得られる。

【0110】さらに、本発明の真空断熱体を長期に真空保持するために、真空封止容器内に外部から漏洩してくる空気成分を捕捉するための一般的な吸着剤やゲッタ剤を加えて低密度芯材を真空封止するのも効果がある。

【0111】本発明で得られる真空断熱体は、室温での熱伝導率が $0.001\text{W}/\text{mK}$ から $0.010\text{W}/\text{mK}$ の低い値を示し、断熱箱体を形成することによって優れた断熱性能が得られるという効果が得られた。

【0112】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0113】（実施例1）表面に 100nm 厚のアルミ

ニウム蒸着された厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの原反を実施の形態 6 の装置に取り付けて、走行速度 $60\text{m}/\text{分}$ で非晶質炭素膜を形成した。周波数 13.56MHz 、電力 200W の高周波によってメタンガスをプラズマ形成した。さらに、フィルム上のアルミニウム蒸着薄膜層に -150V の負電圧印加してフィルム上に 50nm の非晶質炭素膜を形成して気体遮蔽性フィルムを作製した。

【0114】作製した非晶質炭素膜は X 線回折法にて非晶質であることを確認した。また、ラマン分光法による評価によってダイヤモンド状の結合が多い硬質炭素膜であることを確認した。

【0115】（実施例 2）表面に 100nm 厚の酸化ケイ素薄膜層が形成された厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの原反を実施の形態 7 の装置に取り付けて、走行速度 $60\text{m}/\text{分}$ で非晶質炭素膜を形成した。周波数 13.56MHz 、電力 200W の高周波によってメタンガスをプラズマ形成してフィルム上に 50nm の非晶質炭素膜を形成して気体遮蔽性フィルムを作製した。

【0116】（実施例 3）表面に 200nm 厚の酸化錫・酸化インジウム複合薄膜層が形成された厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた他は実施例 1 と同様に非晶質炭素膜を形成した気体遮蔽性フィルムを作製した。

【0117】（比較例 1）表面に 100nm 厚のアルミニウム蒸着された厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを気体遮蔽性フィルムとした。

【0118】（比較例 2）表面に 100nm 厚の酸化ケイ素薄膜層が形成された厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを気体遮蔽性フィルムとした。

【0119】（比較例 3）表面に 100nm 厚の酸化ケイ素薄膜層が形成された厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに、エチレン・ビニルアルコール共重合体を $3\mu\text{m}$ コーティングして気体遮蔽性フィルムを作製した。

【0120】

【表 1】

	酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	水蒸気透過度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)
実施例 1	0.1	0.15
実施例 2	0.2	0.2
実施例 3	0.15	0.2
比較例 1	1	1
比較例 2	2	2
比較例 3	0.5	2

【0121】（表 1）に、実施例 1 から 3 の気体遮蔽性フ

ィルム、および比較例 1 から 3 の気体遮蔽性フィルムの酸素透過度、および水蒸気透過度の測定結果を示す。なお、酸素透過度は 23°C の値、水蒸気透過度は 40°C 、相対湿度 90% の値である。

【0122】表 1 に示すように、比較例に対して、本発明の実施例の構成によって気体遮蔽性フィルムの気体遮蔽性が向上している。

【0123】（実施例 4）実施例 1 で作製した気体遮蔽性フィルム 2 枚をポリウレタン接着剤を用いて張り合わせて、さらに高密度ポリエチレンフィルムのヒートシール層を接着して複合化した気体遮蔽性フィルムを作製した。この気体遮蔽性フィルムの気体透過度の測定結果は、酸素透過度および水蒸気透過度ともに、それぞれ気体透過測定装置の測定限界である $0.1\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下および $0.1\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下であり、優れた気体遮蔽性を示した。

【0124】（実施例 5）実施の形態 7 の装置中にフィルム上にプラズマ CVD（プラズマ化学気相成長）による酸化ケイ素成膜部をプラズマ CVD 非晶質炭素成膜部より手前に配置した装置を用いた。この装置に厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの原反を取り付けて、走行速度 $60\text{m}/\text{分}$ で酸化ケイ素膜層と非晶質炭素膜層を形成した。一回の走行によって酸化ケイ素膜が 20nm 厚さ形成し、その上に非晶質炭素膜が 10nm 厚さ形成した気体遮蔽性フィルムを形成することができた。このフィルムをさらに装置に取り付けて合計 3 回の成膜を行い、交互積層の気体遮蔽層を有する気体遮蔽性フィルムを作製した。この気体遮蔽性フィルムの気体透過度の測定結果は、酸素透過度および水蒸気透過度ともに、それぞれ気体透過測定装置の測定限界である $0.1\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下および $0.1\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下であり、優れた気体遮蔽性を示した。

【0125】（実施例 6）実施例 1 で作製した気体遮蔽性フィルムにポリプロピレンフィルムのヒートシール層を接着して作製した気体遮蔽性フィルムを製袋して、かさ密度 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 、平均繊維径 $5\mu\text{m}$ の酸化ケイ素繊維体を入れて、真空度 0.01Torr で真空封止して真空断熱パネルを作製した。

【0126】この真空断熱パネルの平均温度 24°C における熱伝導率は作製直後に $0.004\text{W}/\text{mK}$ であり、作製 6 ヶ月後では $0.0045\text{W}/\text{mK}$ であって熱伝導率の変化は少なかった。

【0127】比較として比較例 3 で作製した気体遮蔽性フィルムを用いて同様に真空断熱パネルを作製した。この真空断熱パネルの場合には、熱伝導率は作製直後に $0.004\text{W}/\text{mK}$ であり同じ値を示したが、作製 6 ヶ月後では $0.006\text{W}/\text{mK}$ であって熱伝導率が高くなり性能が低下していた。

【0128】（実施例 7）実施例 4 で作製した気体遮蔽性フィルムを製袋して、不織布袋に入れて形を保持した

かさ密度 150 kg/m^3 、平均粒径約 $10 \mu\text{m}$ の酸化ケイ素粉体を入れて、真空度 0.01 Torr で真空封止して真空断熱パネルを作製した。

【0129】この真空断熱パネルの平均温度 24°C における熱伝導率は作製直後に 0.006 W/mK であり、作製 6 ヶ月後では 0.006 W/mK であって熱伝導率の変化がなく、優れた断熱性能とその長期保持性能が確認された。

【0130】（実施例 8）実施例 6 で作製した真空断熱パネルを用いて、化粧鋼板とアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂シートで構成された断熱壁の中に、真空断熱パネルを被覆面積率 50% で断熱壁の化粧鋼板に張り付け、シクロペンタン発泡ウレタンフォームを充填して、この真空断熱パネルとウレタンフォームの厚み比率を 1 対 2 で断熱箱体を形成した。

【0131】この断熱箱体の断熱性能は、真空断熱パネルを挿入しないウレタンフォームだけの場合に対して約 1.6 倍の断熱性能を示し、優れた特性が得られた。この断熱箱体に冷凍システムを装備した冷凍冷蔵庫を作製したところ、省エネルギー効果として約 8% が得られた。

【0132】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、食品の長期保存や真空断熱パネルの真空保持などの用途に十分な高い気体遮蔽性を有するフィルムを提供することができる。

【0133】また、可撓性に優れ、かつ折曲や揉みなどの機械的外力が作用しても亀裂や剥離が生じにくくて気体遮蔽性の低下を抑制できるなどの信頼性の高い気体遮蔽性フィルムを提供することができる。

【0134】さらに、使用したのちの焼却処理において多くの残渣や塩酸などの発生のない廃棄時の影響のない気体遮蔽性フィルムを提供することができる。

【0135】また、本発明の気体遮蔽性フィルムを用いることによって、長期の断熱性能を保持することができる真空断熱体を提供することができる。

【0136】さらに、この真空断熱パネルを使用して断熱箱体を構成することによって、省エネルギーに効果のある冷凍冷蔵庫などの機器を提供できる。

【0137】以上のように、本発明の気体遮蔽性フィルムおよびそれをういた真空断熱体、断熱箱体は工業的に価値が大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 における気体遮蔽性フィ

* ルムの断面図

【図 2】本発明に関わる従来例の気体遮蔽性フィルムの断面図

【図 3】本発明に関わる他の従来例の気体遮蔽性フィルムの断面図

【図 4】本発明の実施の形態 2 における気体遮蔽性フィルムの断面図

【図 5】本発明の実施の形態 3 における気体遮蔽性フィルムの断面図

【図 6】本発明の実施の形態 4 における真空断熱体の断面図

【図 7】本発明の実施の形態 5 における断熱箱体の壁材の断面図

【図 8】本発明の実施の形態 6 における気体遮蔽性フィルムの製造方法に関する装置概略図

【図 9】本発明の実施の形態 7 における気体遮蔽性フィルムの製造方法に関する装置概略図

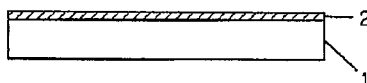
【図 10】本発明の実施の形態 1 の気体遮蔽性フィルム構成および図 2 に記載の従来例の構成における酸素透過度の無機酸化物薄膜層の厚み依存の測定図

【図 11】本発明の実施の形態 1 における気体遮蔽性フィルムの他の構成の断面図

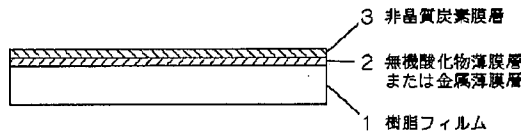
【符号の説明】

- 1 樹脂フィルム
- 2 無機酸化物薄膜層または金属薄膜層
- 3 非晶質炭素膜層
- 4 樹脂コーティング
- 5 ヒートシール層
- 10 接着層
- 11 気体遮蔽性フィルム
- 21 製袋された気体遮蔽性フィルム
- 22 低密度芯材
- 23 真空断熱体
- 24 断熱箱体の壁材の一側面
- 25 断熱箱体の壁材の他の一側面
- 26 壁材内に充填された発泡樹脂
- 31 押出しロール
- 32 巻取りロール
- 33 主ロール
- 34 気体遮蔽性フィルム
- 35 非晶質炭素膜の成膜部
- 39 導入管
- 40 真空容器

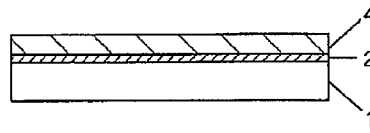
【図 2】



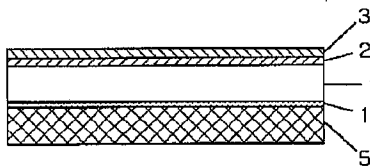
【図1】



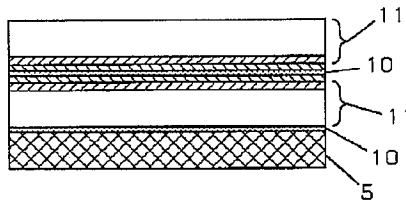
【図3】



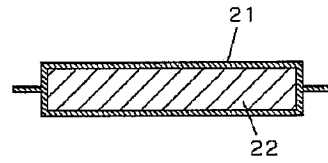
【図4】



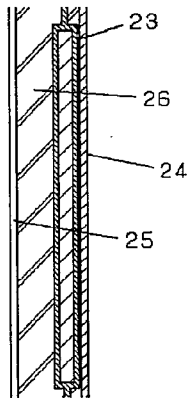
【図5】



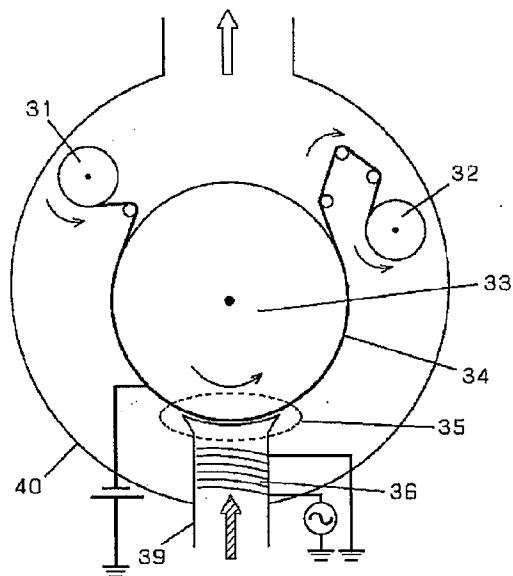
【図6】



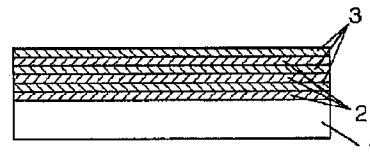
【図7】



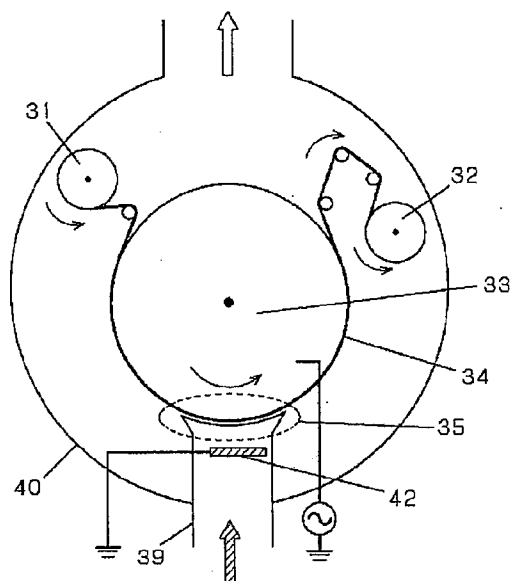
【図8】



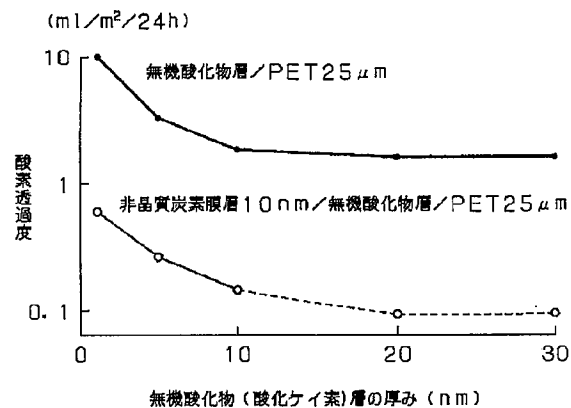
【図11】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
F 2 5 D 23/06

識別記号

F I
F 2 5 D 23/06

ターマコード' (参考)
X

Fターム(参考) 3E067 AA11 AB01 BB11A BB14A
BB17A BB21A BB25A CA18
EA32 FC01 GA13 GA14
3H036 AA08 AB23 AB24 AB25 AB26
AB33 AC06
3L102 JA01 MB15 MB30
4F100 AA17B AB01B AB10 AD11C
AK01A AK01D AK42 AR00E
BA03 BA05 BA06 BA07 BA10A
BA10C BA10D BA13 DD32
DE01E DG06E DJ01E EH662
EJ592 EJ612 GB07 GB48
GB66 GB90 JA12C JA15E
JD02 JG01B JJ02 JK06
JK14 JK17 JL00 JL12D
JM02B YY00B YY00C YY00E
4K030 AA10 BA27 BB05 CA07 CA12
FA04

<Publication No. JP-A No.2002-225170>

Title "Gas Barrier Film, Method for Manufacturing the Same and Vacuum Heat Insulating Body Using Gas Barrier Film"

Scope of Claims

1. A gas barrier film comprising a resin film and an inorganic oxide membrane layer or a metal membrane layer, wherein the inorganic oxide membrane layer or the metal membrane layer is formed on at least one surface of the resin film, and wherein an amorphous carbon film layer is further formed on the inorganic oxide membrane layer or the metal membrane layer.
2. The gas barrier film according to claim 1, wherein a film thickness of the inorganic oxide membrane layer or the metal membrane layer is in the range between 10 nm or more to 500 nm or less.
3. The gas barrier film according to claim 1 or 2, wherein a film thickness of the amorphous carbon film layer is in the range between 1 nm or more to 1 μ m or less.
4. The gas barrier film according to any one of claims 1 to 3, wherein the film thickness of the amorphous carbon film layer is within the range between one-tenth to two times of the film thickness of the inorganic oxide membrane layer or the metal membrane layer.
5. The gas barrier film, wherein the gas barrier film recited in any one of claims 1 to 4 is combined by plural numbers.
6. The gas barrier film according to any one claim 1 to 5, wherein a heat seal layer is provided at least one surface thereof.
7. A production method of a gas barrier film, wherein an amorphous carbon film layer is formed in gas-phase within a

vacuum while moving to one direction a resin film which comprises an inorganic oxide membrane layer or a metal membrane layer in at least one surface thereof.

8. A production method of a gas barrier film, in which an amorphous carbon film layer is chemical vapor deposited while moving to one direction a resin film which comprises a conductive inorganic oxide membrane layer or a metal membrane layer in at least one surface thereof, wherein plasma is formed by applying high frequency wave to an injection pipe of a material gas, and the amorphous carbon film layer is formed by applying a negative voltage to the conductive inorganic oxide membrane layer or the metal membrane layer.

9. A production method of a gas barrier film, in which an amorphous carbon film layer is chemical vapor deposited while moving to one direction a resin film which comprises an inorganic oxide membrane layer or a metal membrane layer in at least one surface thereof, wherein the amorphous carbon film layer is formed by generating plasma through application of high frequency wave between a main roll used in forming the amorphous carbon film layer out of rolls moving the resin film and an electrode provided to face to the main roll.

10. A vacuum insulating body, wherein the gas barrier film according to any one of claims 1 to 6 is used as a vacuum lock container and a low density core material having an average density of 1 kg/m^3 or more to 600 kg/m^3 or less is vacuum locked in the vacuum lock container.

11. The vacuum insulating body according to claim 10, wherein the low density core material comprises at least one of a foam material, a fabric material a porous material or a powder material which has an average gas distance of 1 nm or more to $100 \text{ } \mu\text{m}$ or less.

12. An insulating box comprising the vacuum insulating body according to claim 10 or 11 inside a wall material of an insulating wall.

13. A fridge-freezer using the insulating box of claim 12.